

# **ELIMINACION DE ARSENICO DE EFLUENTES ELECTROLITICOS DE LA INDUSTRIA DEL COBRE**

P.Navarro<sup>a</sup>, A.G.Coedo<sup>b</sup>, J.Simpson<sup>a</sup>, M.T.Dorado<sup>b</sup>, F.J.Alguacil<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago, Avda. L.B.O'Higgins 3363, Casilla 10233, Santiago, Chile. FAX: +562-6811545.

<sup>b</sup> Departamento de Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (C.S.I.C.), Avda. Gregorio del Amo 8, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, España. FAX: +1-5347425.

## **ABSTRACT**

El empleo de la extracción con disolventes en la eliminación de determinadas impurezas de los electrolitos de cobre presenta una serie de ventajas frente al empleo de los procesos convencionales: mejora la eficiencia de la corriente, da lugar a una mayor calidad del cobre electrolítico y mejor productividad de los líquidos almacenados. Esta técnica se emplea cada vez con mayor asiduidad en un número creciente de plantas de refino, a la vez se están desarrollando nuevos agentes de extracción que amplían las posibilidades de uso de esta técnica. En el presente trabajo se estudia la aplicación de uno de estos nuevos agentes de extracción, el óxido de fosfina de nombre comercial Cyanex 923. Se aportan datos sobre la extracción de ácido sulfúrico, arsénico y otros elementos mediante este agente de extracción bajo distintas condiciones experimentales. Se propone un diagrama de flujo para la eliminación de arsénico, antimonio y bismuto de los electrolitos de cobre.

Palabras clave: Arsénico, electrolitos de cobre, impurezas, purificación, extracción con disolventes.

## **INTRODUCCION**

Los procesos de electrorrefino de cobre hacen que se obtenga un cátodo de cobre de una pureza aceptable para su comercialización, sin embargo la presencia de diversos elementos contaminantes en el electrolito, como consecuencia de la disolución de los mismos del ánodo impuro, hace que en algunos casos se produzca la acumulación de estos en los llamados lodos anódicos en el electrolito e incluso llegar a su co-deposición en el cátodo de cobre.

La eliminación de estas impurezas por los procedimientos convencionales no es fácil y en general requiere de procesos de electroobtención en múltiples etapas o descartar un determinado volumen del electrolito. Estos métodos convencionales presentan una serie de desventajas como: a) peligro de formación de arsina, gas altamente tóxico; b) difícil manipulación en planta y c) pérdida de cobre, producto de elevado valor, en un producto de

reciclado de bajo valor.

La extracción con disolventes es una tecnología o ciencia que se lleva aplicando desde hace tiempo en distintos procesos de obtención de metales aunque su aplicación en la eliminación de distintas impurezas (arsénico, antimonio y bismuto) de los electrolitos de cobre es relativamente reciente, apenas 15 años [1], pese a las ventajas que presenta sobre los procesos convencionales. Estas ventajas se resumen en por ejemplo mejorar la eficiencia de la corriente, la calidad del cobre electrolítico y la productividad y características del electrolito, además se consigue que la posibilidad de formación de arsina disminuya.

Se ha estudiado la aplicación de la extracción con disolventes en el control de impurezas de los electrolitos de cobre. Fundamentalmente los agentes de extracción empleados han sido derivados organofosforados neutros y solo en casos puntuales y más recientemente se ha propuesto algún derivado orgánico ácido del ácido fosfórico [2-8].

La aparición de nuevos agentes de extracción hace que sea del máximo interés estudiar nuevas aplicaciones de estos en el tratamiento de distintos efluentes, tanto para aumentar el conocimiento sobre el comportamiento químico de estos nuevos agentes de extracción como para abrir nuevas posibilidades en el tratamiento de los electrolitos cupríferos.

El objetivo del presente trabajo es estudiar el comportamiento del nuevo óxido de fosfina comercial Cyanex 923 en la extracción de las impurezas, principalmente arsénico, presentes en los electrolitos de cobre y comparar sus características frente a otros derivados organofosforados neutros como el TBP y el DBBP.

## PARTE EXPERIMENTAL

El Cyanex 923 se obtuvo de Cyanamid Chemical Iberia S.A.; este agente de extracción es un óxido de fosfina líquido, siendo esta una de las principales ventajas que presenta frente a otros óxidos de fosfina, completamente miscible en la mayoría de los diluyentes orgánicos convencionales. Está compuesto por cuatro óxidos de fosfina:  $R_3PO$ ,  $R_2R'PO$ ,  $RR_2'PO$  y  $R_3'PO$ , donde R y R' representan a las cadenas alquílicas n-octil y n-hexil respectivamente.

El peso molecular medio es de 348 y la densidad  $880 \text{ kg/m}^3$  a  $25^\circ\text{C}$  [9]. Los agentes de extracción TBP (tri-butil fosfato) y DBBP (di-butil butil fosfonato) se obtuvieron de Fluka y Allbright & Wilson. Los diluyentes orgánicos Exxol D-80, Solvesso 100 y Escaid 100 se obtuvieron de Exxon Chem. Iberia. Todos los demás reactivos y diluyentes fueron de calidad R.A (reactivo analítico).

Los ensayos de extracción-reextracción se llevaron a cabo en embudos de separación termostatzados a la temperatura requerida y provistos de agitación mecánica. El analisis de los elementos metálicos se realizó mediante espectrofotometria de absorción atómica, mientras que la acidez de las fases orgánica o acuosa se determinó mediante el siguiente procedimiento: una alícuota de la correspondiente fase se diluyó hasta  $100 \text{ cm}^3$  con etanol (fase orgánica) o agua destilada (fase acuosa) y se valoró con disoluciones standard de hidróxido sódico empleando azul de bromotimol como indicador.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Extracción de arsénico

Estudios preliminares han mostrado que la extracción de este metal de disoluciones en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mediante Cyanex 923 alcanza el equilibrio a los cinco minutos de agitación, independientemente de la concentración del agente de extracción, concentración de arsénico y concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa. La extracción de ácido de estas disoluciones alcanza el equilibrio todavía más rápidamente puesto que entre 1 y 40 minutos de agitación no existe variación apreciable en la extracción del ácido sulfúrico.

#### - Influencia de la concentración de ácido sulfúrico

La Figura 1 muestra como varia el tanto por ciento de extracción de arsénico con la concentración inicial de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la fase acuosa. Se emplearon diferentes condiciones experimentales pero manteniendo en todos los casos una concentración inicial de  $\text{As(V)}$  en la disolución acuosa de  $1,6 \text{ g/l}$ .

Se observa que para obtener un tanto por ciento de extracción del metal igual o mayor del 50%, es decir  $D_{A_s}$  igual o mayor a 1, es necesario emplear al menos una concentración de Cyanex 923 del 50% v/v; el cambio del diluyente no afecta apreciablemente a la extracción

del metal, pero si se emplea un diluyente alifático como el n-decano no se pueden emplear disoluciones acuosas con un contenido de  $H_2SO_4$  mayor de 3M puesto que se forman tres fases. Asimismo a medida que aumenta la concentración de ácido sulfúrico disminuye la extracción del metal, este efecto es más acusado para concentraciones de ácido mayores de 3M.

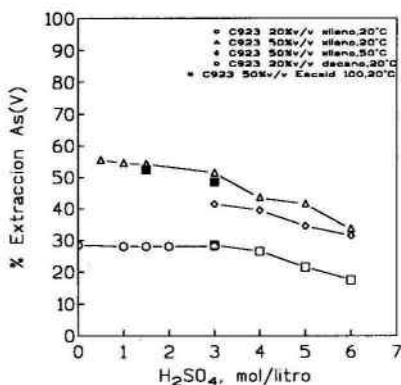


Figura 1.- Influencia de la concentración de  $H_2SO_4$  sobre la extracción de As (V) mediante Cyanex 923.

#### - Influencia de la temperatura

Se llevaron a cabo una serie de experiencias para estudiar la influencia de la temperatura en la extracción del metal. Esta variable tiene su importancia porque normalmente las disoluciones electrolíticas de cobre suelen salir del circuito en caliente (40-60°C) con lo que de alguna manera se podría condicionar esta etapa. Como fase orgánica se empleó Cyanex 923 50% v/v en diversos diluyentes y como fase acuosa se utilizó una disolución de 1,6 g/l As(V) y 3M  $H_2SO_4$ . La Figura 2 muestra la variación del tanto por ciento de reextracción frente a la temperatura; se observa que independientemente del diluyente orgánico empleado la extracción de arsénico disminuye al aumentar la temperatura, esta diferencia de comportamiento es más notoria a medida que aumenta esta variable.

En todos estos sistemas se deduce que la correspondiente reacción de extracción tiene un carácter exotérmico.

### Isotermas de equilibrio de extracción de arsénico

La Figura 3 muestra las isotermas de equilibrio de extracción de arsénico obtenidas en la extracción del metal de fases acuosas que contenían 1,6 g/l de As(V) y 1,5 o 3M  $H_2SO_4$ ; como fase orgánica se utilizó Cyanex 923 50% v/v en xileno, se emplearon distintas relaciones de fases O/A.

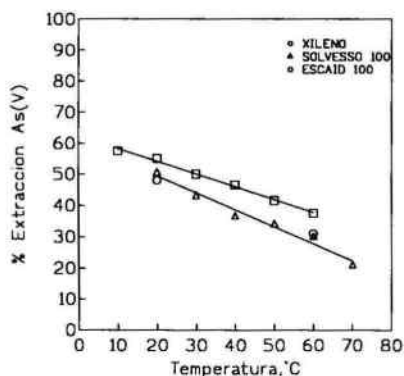


Figura 2.- Influencia de la temperatura sobre la extracción de As (V) mediante Cyanex 923.

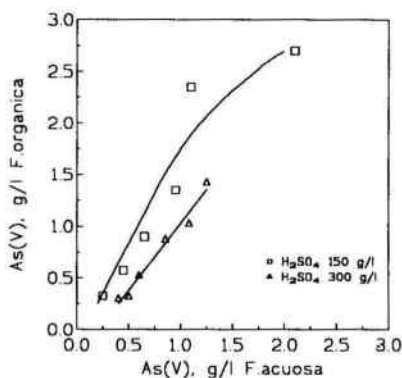


Figura 3.- Isotermas de equilibrio de extracción de As (V) mediante Cyanex 923. Temperatura 20°C.

#### - Influencia de la concentración del agente de extracción

Los ensayos se llevaron a cabo con disoluciones acuosas que contenían As(V) y  $H_2SO_4$  en distintas concentraciones, las fases orgánicas emplearon, en su caso, xileno como diluyente. En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos, se puede deducir que el empleo de mayores concentraciones del agente de extracción da lugar a un mayor tanto por ciento en la extracción del metal, sin embargo este hecho también conlleva una mayor extracción de ácido sulfúrico de la disolución acuosa y una separación de fases peor.

#### - Selectividad del Cyanex 923

Se ha estudiado la selectividad de este agente de extracción respecto a otros metales que pueden estar presentes en la disolución acuosa (electrolito de cobre). La fase orgánica estaba compuesta por Cyanex 923 50% v/v en xileno, mientras que se ensayaron distintas disoluciones acuosas, la temperatura fué de 20°C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla I. Como se observa ni el níquel ni el bismuto son extraídos por este agente de extracción, el cobre se extrae ligeramente mientras que el antimonio(III) si parece que es extraído en una mayor proporción. Se observa en esta Tabla que el ácido sulfúrico si se extrae de estas disoluciones y que la extracción del ácido es independiente del metal que lo acompaña en la disolución acuosa; este resultados parecen confirmar el hecho de que la extracción del ácido y/o del metal mediante el Cyanex 923 no están interrelacionadas, es decir, son independientes.

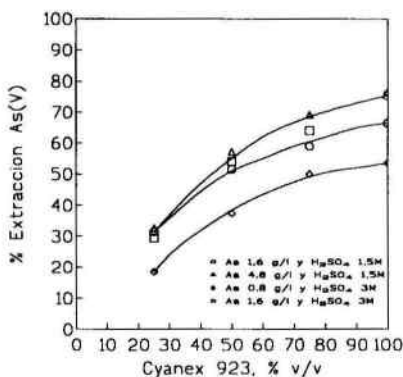


Figura 4.- Influencia de la variación de la concentración de Cyanex 923 sobre la extracción de As (V). Temperatura 20°C.

TABLA I  
Extracción de metales y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mediante Cyanex 923

METAL	CONCENTRACION	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% E <sub>metal</sub>	% E <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>
Cu(II)	0,1 g/l	3M	2,1	15,5
Cu(II)	10 g/l	1,5M	5,2	18,3
Bi(III)	0,1 g/l	3M	-	15,8
Bi(III)	1 g/l	1,5M	-	17,7
Sb(III)	0,07 g/l	3M	25,0	15,8
Sb(III)	0,07 g/l	1,5M	16,2	17,0
Ni(II)	7 g/l	3M	-	16,0
Ni(II)	7 g/l	1,5M	-	17,0
As(V)	1,6 g/l	3M	51,9	15,7
As(V)	1,6 g/l	1,5M	54,1	17,6

#### Reextracción de As(V) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

El estudio de esta etapa se ha llevado a cabo empleando fases orgánicas de Cyanex 923 50% v/v en xileno cargadas con 0,92 g/l de As(V) y 0,42M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Como agente de reextracción se utilizó agua, el tiempo de agitación fué en todos los casos de 10 minutos.

En la Figura 5 se muestra la influencia de la temperatura en la reextracción de arsénico y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se emplearon 10 minutos de agitación y una relación O/A de 1. Se deduce que un aumento de la temperatura da lugar a un aumento de la reextracción tanto del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como del As(V), sin embargo las mayores diferencias entre ambos se obtienen cuando se emplean temperaturas más bajas, en estas condiciones se pueden separar mejor el ácido y el arsénico y por lo tanto este ácido se puede recircular más comodamente. De los resultados obtenidos se deduce que las correspondientes reacciones de reextracción son endotérmicas.

La Figura 6 muestra la variación en el tanto por ciento de la reextracción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o As(V) en función de la relación de fases O/A, se observa que independientemente de la relación O/A empleada el tanto por ciento de reextracción del ácido es mayor que el correspondiente al

metal; en ambos casos este valor disminuye cuanto mayor es la relación O/A.

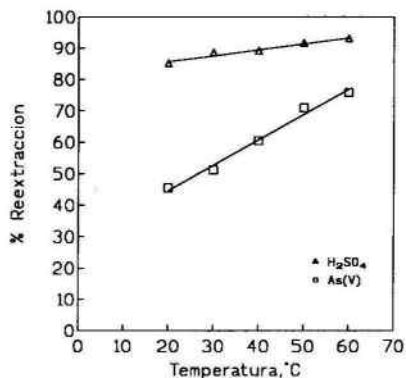


Figura 5.- Influencia de la temperatura en la reextracción de  $As(V)$  y  $H_2SO_4$ .

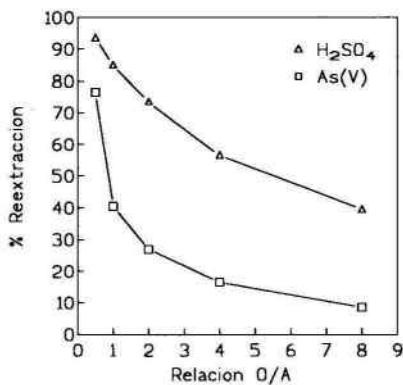


Figura 6.- Variación del tanto por ciento de reextracción de  $As(V)$  y  $H_2SO_4$  con la relación de fases O/A. Temperatura 20°C.



Las correspondientes isotermas de reextracción de As(V) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se muestran en las Figuras 7 y 8 respectivamente.

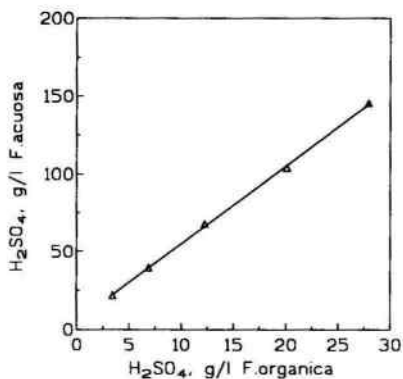


Figura 8.- Isoterma de equilibrio de reextracción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperatura 20°C.

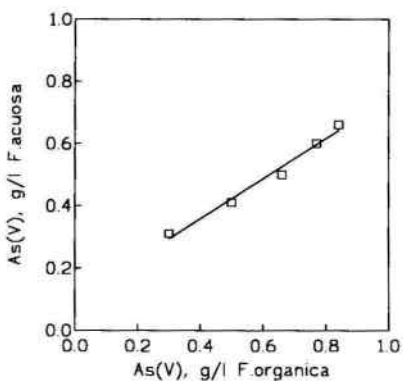


Figura 7.- Isoterma de equilibrio de reextracción de As (V). Temperatura 20°C.

### Aplicación del Cyanex 923 en la eliminación de impurezas de electrolitos de cobre y comparación con otros agentes de extracción neutros o por solvatación

Se ha estudiado la posibilidad de utilizar el Cyanex 923 en el tratamiento de electrolitos de cobre. Estos electrolitos se prepararon sintéticamente y se emplearon fases orgánicas de Cyanex 923 50% v/v en Exxsol D-80. El electrolito estaba compuesto por 7g/l arsénico, 0,35g/l antimonio, 30g/l cobre, 8g/l níquel y 170g/l ácido sulfúrico, la temperatura fué de 50°C, como consecuencia de esta operación se obtuvo una fase orgánica cargada con 1,5g/l arsénico, 0,15g/l antimonio y 17g/l de ácido sulfúrico, el agente de reextracción empleado fué agua y la misma temperatura que en la operación anterior.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II, comparativamente en la Tabla III se muestran los valores que se obtienen en ensayos llevados a cabo también con TBP, DBBP o Cyanex 923 sin diluir y fases acuosas con 3g/l As, 45g/l Cu y 155g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la temperatura fué de 60°C, en general se puede deducir que la extracción de estos metales y del ácido sulfúrico se ve favorecida en el orden Cyanex 923 > DBBP > TBP, es decir en el mismo orden que aumenta el poder de solvatación del agente de extracción.

TABLA II  
Eliminación de As y Sb de un electrolito cuprífero

	D <sub>As</sub>	D <sub>Sb</sub>	D <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>
EXTRACCION	0,28	0,75	0,11
REEXTRACCION	4,67	149,0	>100000

TABLA III

Extracción de As(V) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mediante TBP, DBBP y Cyanex 923

* AGENTE DE EXTRACCION	RELACION O/A	D <sub>As</sub>	D <sub>H2SO4</sub>	F.S. As/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
TBP	1/1	0,21	0,02	10,5
	2/1	0,35	0,03	11,7
DBBP	1/1	1,03	0,11	9,4
	2/1	1,19	0,12	9,9
Cyanex 923	1/1	3,00	0,63	4,8
	2/1	2,96	S.D.	S.D.

Estos agentes de extracción tienden a extraer junto al arsénico otros elementos como el Sb(III) y el Bi, se propone entonces el esquema de tratamiento, que se muestra en la Figura 9, para estos electrolitos.

Este esquema incluye la utilización del nuevo agente de extracción DS 5843 [7], que extrae selectivamente al Sb(III) y al Bi, para a continuación extraer al As (V) con el óxido de fosfina Cyanex 923. Con este esquema se puede obtener un electrolito muy descargado de los elementos que lo impurifican y recuperar a estos separadamente.

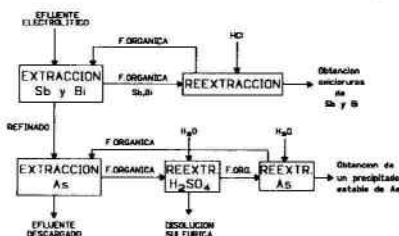


Figura 9.- Esquema propuesto para el tratamiento de efluentes electrolíticos de cobre mediante extracción con disolventes.

## CONCLUSIONES

La extracción con disolventes empleando agentes neutros o por solvatación es una técnica eficaz para el tratamiento de efluentes producidos en las plantas de electrorefino de cobre. El óxido de fosfina Cyanex 923 es un agente de extracción más eficaz para el arsénico que el DBBP y el TBP, sin embargo este óxido de fosfina también extrae al ácido sulfúrico con lo que los factores de separación  $As/H_2SO_4$  que se obtienen son peores que con los esteres orgánicos derivados del ácido fosfórico. El empleo de este tipo de agentes de extracción debe mejorar la eficiencia de las plantas de eliminación de arsénico. Se propone un nuevo esquema de proceso para conseguir una mejor descarga de los elementos contaminantes de los electrolitos cupríferos. Se necesitan más experimentos a nivel de cargas en discontinuo y en una miniplanta para validar este esquema de tratamiento.

## AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la USACH (Chile) y al CSIC (España) la ayuda prestada para la realización de este trabajo. A la Srta. Magdalena Toro por el mecanografiado del mismo.

## REFERENCIAS

- [1] P.Navarro; Alternativas de remoción de arsénico desde soluciones de descartes de refineries electrolíticas de cobre, *Remetallica*, 4, 1982, 47-52.
- [2] G.P.Demopoulos y D.L.Gefvert; Iron (III) removal from base-metal electrolyte solutions by solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 12(3), 1984, 299-315.
- [3] A.DeSchepper; MHO solvent extraction process for removal of arsenic from Olen copper tankhouse bleed, *Extraction Metallurgy '85*, The Institute of Mining and Metallurgy, London, 1985, 167-188.
- [4] V.V.Kalujta, G.I.Kuznetsov, A.N.Kravchenko, V.P.Lanin, G.P.Miraevsky, A.A.Pushkov, V.F.Travkin y L.I.Shkl'yar; Copper electrolyte purification from arsenic in centrifugal extractor, *Proceedings ISEC '88*, vol.IV, Pub. USSR Academy of Sciences and International Committee for Solvent Extraction Chemistry and Technology, Moscow, 1988, 252-254.
- [5] R.Shibayama y T.Nagai; On application of solvent extraction and chelating ion-exchange resin for purification of copper electrolytes; *Solvent Extraction 1990*, Ed.T.Sekine, Elsevier, London, 1992, 1193-1198.

- [6] D.B.Dreisinger, B.J.Y.Leong, B.J.Balint y M.H.Beyad; The solvent extraction of As, Sb and Bi from copper refining electrolytes using organophosphorous reagents, Solvent Extraction in the Process industries, vol.3, Eds. D.H.Logsdail y M.J.Slater, Elsevier, London, 1993, 1271-1278.
- [7] D.C.Cupertino, P.A.Tasker, M.G.King y J.S.Jackson; Removal of antimony and bismuth from copper tankhouse electrolytes, Hydrometallurgy '94, Chapman & Hall, London, 1994, 591-600.
- [8] D.B.Dreisinger, B.J.Y.Leong y I.Grewal; Recent advances in the solvent extraction and ion exchange of As, Sb and Bi from copper refinery electrolytes, Impurity control and disposal in hydrometallurgical processes, Eds. B.Harris y E.Krause, CIMMP, Montreal, 1994, 71-89.
- [9] F.J.Alguacil, C.Caravaca, S.Martínez y A.Cobo; The phosphine oxides Cyanex 923 and Cyanex 925 as extractants for gold (I) Cyanide aqueous solutions, Hydrometallurgy, 36, 1994, 369-384.